

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-322894

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.CI.

C08G 18/83  
C08G 18/34  
C09D175/04

(21)Application number : 10-139720

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 21.05.1998

(72)Inventor : FUJII MASATO  
TAKADA YASUHIRO  
KANEKO MASAICHI

## (54) MOISTURE-CURABLE URETHANE COMPOSITION AND COATING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a moisture-curable urethane composition having excellent heat resistance, not foamed with carbon dioxide when cured, and having excellent curability, and to provide a coating material.

**SOLUTION:** This moisture-curable urethane composition comprises (A) a urethane prepolymer having two or more isocyanate groups at the molecular terminals, (B) a urethane oxazolidine prepolymer having oxazolidine groups at the molecular terminals and obtained by reacting (b1) a urethane prepolymer having two or more isocyanate groups at the molecular terminals with (b2) an N-2-hydroxalkyloxazolidine, and (C) an aromatic polybasic acid of the formula: R-(COOH)<sub>n</sub> [R is C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-n; (n) is 2-6] or its acid anhydride.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3399362

[Date of registration] 21.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] (A) A moisture hardenability urethane constituent characterized by consisting of an urethane oxazolidine prepolymer which has an oxazolidine radical at the end which an urethane prepolymer which has two or more isocyanate radicals at the end, an urethane prepolymer which has two or more isocyanate radicals at the (B) (b1) end, and N(b2)-2-hydroxyalkyl oxazolidine are made to react, and is obtained and aromatic series polybasic acid shown by (C) following-  
ization 1, or its acid anhydride.

**[Formula 1]**

R-(COOH) n (R:C6H6-n n=2 - 6 )

[Claim 2] (C) A moisture hardenability urethane constituent according to claim 1 with which aromatic series polybasic acid is characterized by being a terephthalic acid.

[Claim 3] a claim -- a coating material which consists of a constituent of a publication one to 2 either.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention is excellent in thermal resistance, and there is no foaming by carbon dioxide gas at the time of hardening, and it relates to the coating material using the moisture hardenability urethane constituent and it which are excellent in hardenability.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a conventional moisture hardening mold urethane constituent, although JP,57-94056,A is known, there is a problem which bulging of a paint film often generates for the carbon dioxide gas which occurs in case moisture and an isocyanate radical react at the time of hardening. The constituent using the oxazolidine compound which the cross linking agent of moisture dissociation molds, such as ketimine and enamine, is proposed in order to suppress generating of the carbon dioxide gas leading to bulging, and is proposed by JP,6-293821,A, JP,7-33852,A, JP,7-10949,A, etc. also in it is the material which there is no generating of carbon dioxide gas and maintained engine-performance balance comparatively.

[0003] However, the oxazolidine radical as shown in JP,6-293821,A etc. carried out ring breakage with moisture, active hydrogen was generated, and when it was put to an elevated temperature in the paint film which reacted with the urethane prepolymer and was hardened for a long period of time, there were a lifting and a problem to which the mechanical strength of a paint film falls about heat deterioration. The urea bond of the second class amino group and isocyanate which oxazolidine dissociates with moisture and are generated decomposed such a phenomenon with heat, and the amino group further generated at the time of decomposition has been considered to be because for molecule cutting to be further promoted as a deterioration catalyst.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention does not have those with a moisture hardenability urethane resin constituent using the oxazolidine which is excellent in thermal resistance, and foaming according to carbon dioxide gas to the time of hardening further, and is in the coating material using the moisture hardenability urethane constituent and it which are excellent in hardenability.

[0005]

[Means for Solving the Problem] About said technical problem, this invention persons come to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0006] That is, this invention offers a coating material characterized by providing the following.  
 (A) An urethane prepolymer which has two or more isocyanate radicals at the end, an urethane prepolymer which has two or more isocyanate radicals at the (B) (b1) end (b2) \*\* a moisture hardenability urethane constituent characterized by consisting of an urethane oxazolidine prepolymer which has an oxazolidine radical at the end which N-2-hydroxyalkyl oxazolidine is made to react and is obtained and aromatic series polybasic acid shown by (C) following-ization 2, or its acid anhydride, and whose (C) aromatic series polybasic acid are terephthalic acids Them

[0007]

[Formula 2]

R-(COOH) n (R:C6H6-n n=2 - 6 )

[0008] This invention is explained further below.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Each urethane prepolymer (b1) which has two or more isocyanate radicals at the urethane prepolymer (A) and end which have two or more isocyanate radicals at the end used for this invention is a prepolymer which has two or more isocyanate radicals, and is an urethane prepolymer prepared by the conventional method by the superfluous basis of the poly isocyanate in the organic poly isocyanate and polyol.

[0010] As organic poly isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, The diphenylmethane diisocyanate carbodiimide-ized in the part, Polymethylene polyphenyl polyisocyanate, tolylene diisocyanate, Naphthalene diisocyanate, phenylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, Aromatic series diisocyanate, such as hydro-diphenylmethane diisocyanate and cyclohexane diisocyanate, aliphatic series diisocyanate, one sort of alicycle group diisocyanate, or two or more sorts of mixture are mentioned.

[0011] The polyols used for this invention are polyether polyol, polyester polyol, other polyols, and such mixed polyols. For example, the polyol manufactured considering the compound metal cyanides complex as a catalyst is also contained.

[0012] Polyol, polyoxy tetramethylen polyol, etc. which add one sort, such as propylene oxide, ethyleneoxide, butylene oxide, and styrene oxide, or two sorts or more to one sort of polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, a glucose, a sorbitol, and a shoe closing, or two sorts or more, and are obtained as polyether polyol are mentioned.

[0013] As polyester polyol, for example Ethylene glycol, propylene glycol, Butanediol, pentanediol, hexandiol, cyclohexane dimethanol, One sort or two sorts or more, and glutaric acid of a glycerol, trimethylol propane, or other low-molecular polyols, An adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, Ring-opening-polymerization objects, such as one sort or two sorts or more of condensation polymers and propiolactone of isophthalic acid, dimer acid, hydrogenation dimer acid or other low-molecular dicarboxylic acid, or an oligomer acid, a caprolactone, and a valerolactone, etc. are mentioned.

[0014] As other polyols, polycarbonate polyol, polybutadiene polyol, the polybutadiene polyol by which hydrogenation was carried out, acrylic polyol, etc. are mentioned, for example. Moreover, low-molecular polyols, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, butanediol, pentanediol, hexandiol, a cyclohexane dimethanol glycerol, trimethylol propane, a glucose, a sorbitol, and a shoe closing, are also mentioned.

[0015] (A) The polyol of a component is number average molecular weight 500-16000 preferably, and is polyether polyol which does not contain an oxyethylene chain preferably. They are polyether diol and/or polyether triol still more preferably. (A) When using the polyol which contains an oxyethylene chain in a component, calculate oxyethylene \*\*\*\* of the (B) component and it is desirable that the content of the oxyethylene chain of a constituent is less than 6 % of the weight to the total quantity of the (A) component and the (B) component.

[0016] the end isocyanate of an urethane prepolymer (A) -- the bases are 2-3 more preferably two or more. Furthermore, the NCO/OH ratios of isocyanate and polyol are 1.4-5.0 still more preferably 1.4 or more preferably. Residual NCO% is 1 - 20 % of the weight preferably.

[0017] On the other hand, as for the polyol of the urethane prepolymer (b1) of an urethane oxazolidine prepolymer (B), it is desirable to have an oxyethylene chain. However, even if it is the polyol which mixed the polyol which does not have an oxyethylene chain, and the polyol which has an oxyethylene chain (b1), it can be used as a component. Moreover, the average content of the oxyethylene chain in an oxy-alkylene chain is 1 - 30 % of the weight preferably. Even if a cure rate falls under by 1% weight and the content of an oxyethylene chain exceeds 30 % of the weight, in improvement in the further hardenability not being expectable, there is orientation for a water resisting property to fall. However, oxyethylene \*\*\*\* of the (A) component and the (B)

component is calculated and totaled, and it is desirable that the content of the oxyethylene chain is less than 6 % of the weight to the total quantity of the (A) component and the (B) component. When this is exceeded, a water resisting property is inferior.

[0018] An urethane prepolymer (b1) is desirable and number average molecular weight is the thing of 500~8000. A problem has molecular weight in flexibility the case of less than 500, and when molecular weight exceeds 8000, there is a problem that a cure rate falls. moreover, the average NCO of the end of an urethane prepolymer (b1) -- as for the base, 2.0~3.0 are desirable. When with 2.0 [ less than ] there is orientation for hardenability and thermal resistance to fall and 3.0 is exceeded, there is orientation for flexibility to fall.

[0019] Furthermore, the NCO/OH ratios of isocyanate and polyol are 1.8~4.0 still more preferably 1.6 or more preferably. Residual NCO% is 1~15 % of the weight preferably.

[0020] Moreover, as for the reaction ratio of an urethane prepolymer (b1) and N-2-hydroxyalkyl oxazolidine (b2), NCO/OH=0.95~3.0 are desirable. Less than [ NCO/OH=0.95 ], there is orientation which remains while N-2-hydroxyalkyl oxazolidine has been unreacted, and it has a bad influence on storage stability. When NCO/OH=3.0 are exceeded, there are a fall of a cure rate and a problem of a rise of viscosity.

[0021] Moreover, the N-2-hydroxyalkyl oxazolidine (b2) used for composition of an urethane oxazolidine prepolymer (B) is a compound obtained by the well-known condensation reaction of aldehydes, such as formaldehyde, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, a butyraldehyde, and a benzaldehyde, and dihydroxy alkylamines, such as diethanolamine and dipropanolamine.

[0022] The number of the end oxazolidine radicals of an urethane oxazolidine prepolymer (B) is 1~3 preferably. If 3 is exceeded, the extensibility after hardening falls and it is not desirable. In addition, if there are one or more oxazolidine radicals in the end of an urethane oxazolidine prepolymer (B), it cannot be overemphasized that other ends may be isocyanate radicals.

[0023] A ratio with the generated active hydrogen radical in which the NCO radical of a prepolymer (A) and a prepolymer (B) carry out ring breakage with water has [ the compounding ratio of a prepolymer (A) and an urethane oxazolidine prepolymer (B) ] the desirable range of 0.4~4.0. From 4.0, if it is size, it will become easy to generate bulging in a paint film according to generating of carbon dioxide gas, and with 0.4 [ less than ], storage stability falls. When such a point is taken into consideration, the mixing ratio of (A) and (B) has the desirable range of 60:1~1:30 at a weight ratio.

[0024] Although it is the compound shown by (\*\* 3), or its acid anhydride as aromatic series polybasic acid or its acid anhydride (C), for example, an orthochromatic phthalic acid, a terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, mellitic acid, and these acid anhydrides are used, a terephthalic acid is used especially preferably.

[0025]

[Formula 3]

R-(COOH) n (R:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-n n=2~6)

[0026] The content of aromatic series polybasic acid or its acid anhydride (C) has 0.1~3.0 desirable % of the weight. At less than 0.1 % of the weight, the heat-resistant improvement effect cannot be expected, it is also blended exceeding 3.0 % of the weight, and there is no above heat-resistant improvement effect. Moreover, although the (C) component has a carboxylic acid, the effect as a ring breakage catalyst of oxazolidine is small, and it is desirable to use together with the ring breakage catalyst of oxazolidine, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, phosphoric acid, salicylic acids or these anhydrides, ester, and acid salt.

[0027] In case the constituent of this invention is used for these uses, it may contain various additives, such as an ultraviolet-rays inhibitor for the improvement in maintenance of an acid, a solvent, an inorganic bulking agent, the process oil of a small amount, a plasticizer, a thixotropy agent, an extender, and weatherability, and a stabilizer, etc. if needed. Although these mixture can be mixed to homogeneity and shelf life can be secured, it can manufacture with mixing and kneading equipment which become enough.

[0028] As solvents, the usual solvents for urethane, such as toluene, a xylene, TAPEN, and ethyl acetate, can be used.

[0029] As for a thixotropy agent, a surface treatment calcium carbonate, polyvinyl chloride

powder, an impalpable powder silica, a bentonite, etc. are raised. In addition, to the constituent of this invention, a petroleum system high-boiling point aromatic series system fraction, petroleum resin, etc. may be mixed.

[0030] As a plasticizer, phosphate plasticizers, such as ester system plasticizers, such as dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, di-undecyl phthalate, dilauryl phthalate, butyl benzyl phthalate, di-isodecyl phthalate, a dibutyl horse mackerel peat, dioctyl adipate, di-isodecyl adipate, dioctylazelate, and dioctyl sebacate, and trioctylphosphate, triphenyl phosphate, are mentioned, for example.

[0031] As a stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. are mentioned, for example. as an inorganic bulking agent, the particulate matter of inorganic compounds, such as a calcium carbonate, a calcium oxide, clay, talc, titanium oxide, a calcium hydroxide, an aluminum sulfate, a kaolin, a zeolite, \*\* right [ that ] soil, and glass balun, is mentioned, for example. the addition -- the inside of a constituent -- desirable -- 1-70 -- it is 30 - 60 % of the weight more preferably.

[0032] The constituent of this invention can be used for a coating material, a sealing material, adhesives, etc. as a use represented, and is a coating material preferably. As a coating material, it can use for a coating, the roof water blocking material of a building, a wall surface water blocking material, the surface pavement material of a stadium, etc., for example. Moreover, it can use for sealing materials for the construction for engineering works, such as concrete, a sizing board, and a metal, as a sealing material. Furthermore, it can use for the binder of granular objects, such as the adhesives of building interior material, such as plastics flooring, the adhesives of a roof tarpaulin, a tile, adhesives of a sheet,; natural stone, a ceramic, rubber, and a tree, and a fibrous object as adhesives.

[0033]

[Example] Next, although an example and the example of a comparison explain this invention to details, this invention is not limited to these examples. Unless the section and % have a notice especially in below, they shall be weight criteria altogether.

[0034] It was made to react, having stirred under the nitrogen air current by the equivalent ratio 2.2 of 2 and 4-tolylene diisocyanate 191.4g (1.1 mols), i.e., NCO/OH, and stirring in a 20-hour flask at 80 degrees C to polypropylene ether diol 700g (0.35 mols) of <(A) Composition of component> (example 1 of production of urethane prepolymer) number average molecular weight 2000, and polypropylene ether triol 300g (0.1 mols) of number average molecular weight 3000, and NCO% obtained 4.24% of urethane prepolymer (A-1).

[0035] (Example 2 of production of an urethane prepolymer) Except [ NCO% of ] having used polyethylene propylene ether triol of number-average-molecular-weight 3000 and 10% of contents of oxyethylene chain 300g (0.1 mols) in the example 1 of creation of an urethane prepolymer instead of polypropylene ether triol 300g (0.1 mols) of number average molecular weight 3000, it compounded by the same method and 4.22% of urethane prepolymer (A-2) was obtained.

[0036] Polyethylene propylene ether triol of <composition of B component> (example 1 of production of urethane oxazolidine prepolymer) number-average-molecular-weight 4800 and 15% of contents of oxyethylene chain 500g (0.104 mols) and polypropylene ether diol 500g (0.25 mols) of number average molecular weight 2000 were mixed, and the polyol of 7.5% of average contents of an oxyethylene chain, 2.29 average functional groups, and number average molecular weight 2820 was obtained. it reacts stirring under a nitrogen air current by the equivalent ratio 2.1 of hexamethylene di-isocyanate 143.3g (0.853 mols), i.e., NCO/OH, and stirring in a 48-hour flask at 80 degrees C furthermore, -- making -- NCO% -- the end NCO per 3.29% and molecule -- the urethane prepolymer (b1-1) of the base 2.29 was obtained.

[0037] It was made to react, having stirred under the nitrogen air current by the equivalent ratio 1.1 of urethane prepolymer (b1-1) 140.8g and 2-isopropyl 3(2 hydroxyethyl) 1 and 3 oxazolidine 15.9g, i.e., NCO/OH, and stirring in a 48-hour flask at 60 degrees C, and the urethane oxazolidine prepolymer (OXZ-1) was obtained. As a result of measuring GPC of this constituent, it checked that the extant content of 2-isopropyl 3(2 hydroxyethyl) 1 and 3 oxazolidine was 1% or less.

[0038] (Example 2 of production of an urethane oxazolidine prepolymer) Polyethylene propylene

ether triol of number-average-molecular-weight 600 and 30% of contents of oxyethylene chain 20g (0.033 mols) and polypropylene ether diol 270g (0.45 mols) of number average molecular weight 600 were mixed, and the polyol of 2.1% of average contents of an oxyethylene chain, 2.07 average functional groups, and number average molecular weight 600 was obtained. it reacts stirring under a nitrogen air current by the equivalent ratio 2.0 of further 2 and 4 tolylene diisocyanate 174g (1.0 mols), i.e., NCO/OH, and stirring in a 48-hour flask at 60 degrees C -- making -- NCO% -- the end NCO per 9.07% and molecule -- the urethane prepolymer (b1-2) of the base 2.07 was obtained.

[0039] It was made to react, having stirred under the nitrogen air current by the equivalent ratio 1.05 of urethane prepolymer (b1-2) 48.7g and 2-isopropyl 3(2 hydroxyethyl) 1 and 3 oxazolidine 15.9g, i.e., NCO/OH, and stirring in a 48-hour flask at 60 degrees C, and the urethane oxazolidine prepolymer (OXZ-2) was obtained. As a result of measuring GPC of this constituent, it checked that the extant content of 2-isopropyl 3(2 hydroxyethyl) 1 and 3 oxazolidine was 1% or less.

[0040] Reduced pressure drying is carried out to combination, the examples 1-4, and the examples 1-6 of a comparison of < compound at 120 degrees C into application >, next a closed mold planetary mixer for 5 hours. The calcium-carbonate (Japanese east powdering make NS-200) 320 section which adjusted moisture to 0.05% or less, The fatty-acid processing calcium-carbonate (HAKUENKA CCR made from Shiroishi calcium) 30 section which carried out reduced pressure drying at 120 degrees C for 5 hours, and adjusted moisture to 0.1% or less, The xylene 80 section, the dioctyl phthalate (Following DOP and abbreviation) 90 section, Carry out degassing under reduced pressure of 60 torrs after mixing other components to specified quantity \*\*\*\* homogeneity acid phosphate AP-3 (product made from the Daihachi chemistry), the urethane prepolymer (A) shown in the following table, an urethane oxazolidine prepolymer (B), a compound (C), and if needed, respectively. The moisture hardening mold urethane compound was obtained.

#### [0041] [Test method]

(Hardenability trial) Hardenability left the sample under a sink and 25 degree-Cx50% conditions at a rate with a thickness of 1.5mm on the glass plate (30\*30cm) which stuck the enclosure release paper for the four way type by the frame, and measured time amount until it touches with a finger and a motion of a paint film is lost.

[0042] (Non-foaming sex test) Non-fizz observed blistering on the surface of a paint film, and the existence of a pinhole, after stiffening the sample under a sink and 50 degree-Cx90% conditions at a rate with a thickness of 2mm on the slate plate (30x30cm) which enclosed the four way type by the frame.

That in which the thing without <evaluation> blistering and a pinhole has O, blistering, and a pinhole was taken as x.

[0043] (\*\*\*\* physical-properties trial) After it left the sample for 14 days and \*\*\*\* physical properties stiffened it under a sink and 25 degree-Cx50% conditions at a rate with a thickness of 1.5mm on the glass plate (30x30cm) which stuck the enclosure release paper for the four way type by the frame, they measured (%) whenever [ tensile strength / of an ordinary state / (kg/cm<sup>2</sup>), and breaking extension ] on condition that speed-of-testing 500 mm/min using the tension tester.

[0044] (After [ heating ] \*\*\*\* physical-properties trial) After heating the dumbbell No. 3 mold test piece produced according to the ordinary state \*\*\*\* physical-properties examining method for ten days at 80 degrees C, according to the ordinary state \*\*\*\* physical-properties examining method, (%) was measured whenever [ tensile strength (kg/cm<sup>2</sup>) and breaking extension ] after 4-hour or more neglect under ejection and 25 degree-Cx50% conditions.

#### [0045]

[A table 1] [Combination conditions and a test result]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配合	A	A-1 A-2 OXZ-1 OXZ-2	290 210	290 210	290 -	380 120	380 120
	B	テレフタル酸	5	10	-	5	10
	C	ビニル酸	-	-	5	-	-
	硬化性(hrs) 非発泡性	5.0 ○	5.0 ○	5.5 ○	6.5 ○	6.5 ○	
常態	引張強度 破断伸度	31.5 540	34.2 470	32.0 495	35.5 579	31.1 564	
加熱後	引張強度 破断伸度	30.2 617	31.8 562	29.9 544	31.1 688	28.8 614	

[0046]

[A table 2]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配合	A	A-1 OXZ-1	290 210	290 210	290 -	500 -	500 -
	B	テレフタル酸	-	-	-	-	10
	C	DBTDL アシピン酸 サリチル酸	- - -	- 10 -	- - 10	0.2 - -	0.2 - -
	その他の	DBTDL アシピン酸 サリチル酸	- - -	- 10 -	- - 10	0.2 - -	0.2 - -
硬化性(hrs) 非発泡性	5.0 ○	4.5 ○	3.0 ○	8.5 ×	8.5 ×	8.5 ×	
常態	引張強度 破断伸度	32.9 554	29.0 488	36.5 589	23.1 755	23.1 823	
加熱後	引張強度 破断伸度	12.3 720	15.5 657	15.0 722	18.4 987	18.0 804	

[0047] The constituent which does not contain the (C) component of the example 1 of a comparison was a thing inapplicable to the use which there is no thermal resistance, and requires thermal resistance since the physical properties after heating are low. (C) It was that to which the examples 2 and 3 of a comparison which used the adipic acid or the salicylic acid as a carboxylic-acid compound instead of the component also have a problem in thermal resistance. Although there was no heat-resistant problem in the example 4 of a comparison which is the presentation which does not use an oxazolidine compound, foaming was caused, and hardening

also brought a late result. Moreover, in the example 5 of a comparison which added the (C) component to the example 4 of a comparison, although the heat-resistant difference was not accepted, the problem was in hardenability and fizz.

[0048]

[Effect of the Invention] This invention is a coating material using the constituent and this constituent which consist of the urethane oxazolidine prepolymer which has an oxazolidine radical at the end which the urethane prepolymer which has two or more isocyanate radicals at the (A) end, the urethane prepolymer which has two or more isocyanate radicals at the (B) (b1) end, and N(b2)-2-hydroxyalkyl oxazolidine are made to react, and is obtained and a compound shown by the (C)-ization 1, or its acid anhydride. There is no foaming at the time of hardening, and the material excellent in hardenability and thermal resistance can be offered.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322894

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int. C1.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 18/83  
18/34  
C 0 9 D 175/04

識別記号

F I  
C 0 8 G 18/83  
18/34  
C 0 9 D 175/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-139720

(22) 出願日

平成10年(1998)5月21日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 藤井 正人

大阪府岸和田市岡山町238-18

(72) 発明者 高田 泰廣

大阪府泉大津市条南町4-17-204

(72) 発明者 金子 正市

大阪府堺市高尾1丁346-8

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】湿気硬化性ウレタン組成物及びコーティング材

(57) 【要約】

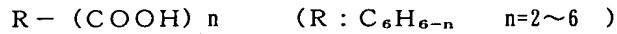
【課題】 本発明の目的は、耐熱性に優れ、硬化時に炭酸ガスによる発泡がなく、硬化性に優れる湿気硬化性ウレタン組成物及びそのコーティング材にある。

【解決手段】 本発明は、(A) 末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマー、(B) (b 1) 末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマーと、(b 2) N-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとを反応させて得られる末端にオキサゾリジン基を有するウレタンオキサゾリジンプレポリマー、及び(C) 下記化1で示される芳香族多塩基酸又はその酸無水物からなることを特徴とする湿気硬化性ウレタン組成物を提供するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマー、(B) (b1) 末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマーと、(b2) N-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとを反応させて得られる末端にオキサゾリジン基を有するウレタンオキサゾリジンプレポリマー、及び  
 (C) 下記化1で示される芳香族多塩基酸又はその酸無水物からなることを特徴とする湿気硬化性ウレタン組成物。

## 【化1】



【請求項2】 (C) 芳香族多塩基酸が、テレフタル酸であることを特徴とする請求項1記載の湿気硬化性ウレタン組成物。

【請求項3】 請求項1～2いずれか記載の組成物からなるコーティング材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性に優れ、硬化時に炭酸ガスによる発泡がなく、硬化性に優れる湿気硬化性ウレタン組成物及びそれを用いたコーティング材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の湿気硬化型ウレタン組成物としては、特開昭57-94056号公報が知られているが、硬化時に水分とイソシアネート基が反応する際に発生する炭酸ガスのためにしばしば塗膜の膨れが発生する問題がある。膨れの原因となる炭酸ガスの発生を抑えるためにケチミン、エナミン等の湿気解離型の架橋剤が提案されており、その中でも特開平6-293821号公報、特開平7-33852号公報、特開平7-10949号公報等で提案されるオキサゾリジン化合物を用いた組成物は炭酸ガスの発生がなく比較的性能バランスのとれた材料である。

【0003】 しかし、特開平6-293821号公報等に示されるようなオキサゾリジン基が湿気により開環して活性水素を発生し、ウレタンプレポリマーと反応して硬化した塗膜においては長期間高温に曝された場合、熱劣化を起こし、塗膜の機械強度が低下する問題があった。このような現象はオキサゾリジンが湿気により解離して発生する二級アミノ基とイソシアネートとの尿素結合が熱により分解し、更に分解時に発生するアミノ基が劣化触媒として更に分子切断を促進することによるものと考えられてきた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐熱性に優れるオキサゾリジンを用いた湿気硬化性ウレタン樹脂組成物あり、更に、硬化時に炭酸ガスによる発泡がなく、硬化性に優れる湿気硬化性ウレタン組成物及びそ

れを用いたコーティング材にある。

## 【0005】

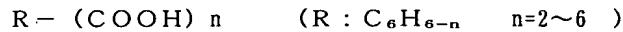
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題について、鋭意研究した結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】 即ち、本発明は、(A) 末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマー、(B) (b1) 末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマーと、(b2) N-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとを反応させて得られる末端にオキサゾリジン基を有するウレタンオキサゾリジンプレポリマー、及び

10 (C) 下記化1で示される芳香族多塩基酸又はその酸無水物からなることを特徴とする湿気硬化性ウレタン組成物、(C) 芳香族多塩基酸が、テレフタル酸であること、それらからなるコーティング材を提供するものである。

## 【0007】

## 【化2】



20 【0008】 以下に本発明を更に説明する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明に使用される末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマー(A) 及び末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマー(b1) は、いずれもイソシアネート基を2個以上有するプレポリマーであり、有機ポリイソシアネートとポリオールとをポリイソシアネートの過剰のもとで常法により調製されるウレタンプレポリマーである。

30 【0010】 有機ポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、一部をカルボジイミド化されたジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロ

40 ヘキサンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

【0011】 本発明に使用されるポリオールとは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール及びこれらの混合ポリオールである。例えば、複合金属シアン化合物錯体を触媒として製造されたポリオールも含まれる。

50 【0012】 ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメ

チロールプロパン、グルコース、ソルビトール、ショウジョーズ等の多価アルコールの1種又は2種以上にプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の1種又は2種以上を付加して得られるポリオール及びポリオキシテトラメチレンポリオール等が挙げられる。

【0013】ポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパンあるいはその他の低分子ポリオールの1種又は2種以上とグルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合体及びプロピオラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン等の開環重合体等が挙げられる。

【0014】その他のポリオールとしては、例えばポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素添加されたポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール等が挙げられる。又、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールグリセリン、トリメチロールプロパン、グルコース、ソルビトール、ショウジョーズ等の低分子ポリオールも挙げられる。

【0015】(A)成分のポリオールは、好ましくは数平均分子量500～16000で、好ましくはオキシエチレン鎖を含まないポリエーテルポリオールである。さらに好ましくは、ポリエーテルジオール及び／又はポリエーテルトリオールである。(A)成分にオキシエチレン鎖を含むポリオールを使用する場合、(B)成分のオキシエチレン鎖量を計算して、組成物のオキシエチレン鎖の含有量が(A)成分と(B)成分の合計量に対して6重量%未満であることが好ましい。

【0016】ウレタンプレポリマー(A)の末端イソシアネート基数は、好ましくは2以上、より好ましくは2～3である。更にイソシアネートとポリオールとのNCO/OH比は、好ましくは1.4以上、更に好ましくは1.4～5.0である。残存NCO%は、好ましくは1～20重量%である。

【0017】一方、ウレタンオキサゾリジンプレポリマー(B)のウレタンプレポリマー(b1)のポリオールは、オキシエチレン鎖を有することが好ましい。但し、オキシエチレン鎖を有さないポリオールとオキシエチレン鎖を有するポリオールとを混合したポリオールであっても(b1)成分として使用することが出来る。また、好ましくはオキシアルキレン鎖中のオキシエチレン鎖の平均含有量が1～30重量%のものである。オキシエチ

レン鎖の含有量が1%重量未満では硬化速度が低下するし、30重量%を越えても更なる硬化性の向上が期待できないうえ、耐水性が低下する傾向がある。ただし、

(A)成分、(B)成分のオキシエチレン鎖量を計算して合計し、そのオキシエチレン鎖の含有量が(A)成分と(B)成分の合計量に対して6重量%未満であることが好ましい。これを越えると耐水性が劣るものとなる。

【0018】ウレタンプレポリマー(b1)は、好ましくは数平均分子量が500～8000のものである。分子量が、500未満の場合、柔軟性に問題があるし、分子量が8000を越える場合、硬化速度が低下するという問題がある。また、ウレタンプレポリマー(b1)の末端の平均NCO基数は2.0～3.0が好ましい。2.0未満であれば硬化性、耐熱性が低下する傾向があるし、3.0を越えると柔軟性が低下する傾向がある。

【0019】更に、イソシアネートとポリオールとのNCO/OH比は、好ましくは1.6以上、更に好ましくは1.8～4.0である。残存NCO%は、好ましくは1～15重量%である。

【0020】又、ウレタンプレポリマー(b1)とN-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(b2)との反応比は、NCO/OH=0.95～3.0が好ましい。NCO/OH=0.95未満ではN-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンが未反応のまま残存する傾向があり、貯蔵安定性に悪影響を与える。NCO/OH=3.0を越えると硬化速度の低下と粘度の上昇の問題がある。

【0021】また、ウレタンオキサゾリジンプレポリマー(B)の合成に用いられるN-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(b2)は、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類と例えばジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等のジヒドロキシアルキルアミン類との公知の縮合反応により得られる化合物である。

【0022】ウレタンオキサゾリジンプレポリマー(B)の末端オキサゾリジン基の数は好ましくは1～3である。3を越えると硬化後の伸張性が低下し、好ましくない。尚、ウレタンオキサゾリジンプレポリマー

(B)の末端にオキサゾリジン基は1個以上あれば、その他の末端がイソシアネート基であってもよいことは言うまでもない。

【0023】プレポリマー(A)とウレタンオキサゾリジンプレポリマー(B)の配合比は、プレポリマー(A)のNCO基とプレポリマー(B)が水で開環して発生する活性水素基との比が、0.4～4.0の範囲が好ましい。4.0より大であれば炭酸ガスの発生により塗膜に膨れが発生し易くなるし、0.4未満であれば貯蔵安定性が低下する。この様な点を考慮すると(A)と(B)の混合比は重量比で60：1～1：30の範囲が

好ましい。

【0024】芳香族多塩基酸又はその酸無水物(C)としては、(化3)で示される化合物又はその酸無水物であり、例えば、オルソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、ピロメリト酸、メリト酸及びこれらの酸無水物が用いられるが、特に好ましくはテレフタル酸が用いられる。

【0025】

【化3】

$R - (COOH)_n$  (R :  $C_6H_{6-n}$  n=2~6)

【0026】芳香族多塩基酸又はその酸無水物(C)の含有量は、0.1~3.0重量%が好ましい。0.1重量%未満では耐熱性の向上効果が期待できないし、3.0重量%を越えて配合してもこれ以上の耐熱性向上効果がない。また、(C)成分はカルボン酸を持つもののオキサゾリジンの開環触媒としての効果は小さく、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸、サリチル酸又はこれらの無水物、エステル類、酸性塩類などのオキサゾリジンの開環触媒と併用することが好ましい。

【0027】本発明の組成物は、これらの用途で使用する際に必要に応じて酸、溶剤、無機充填剤、小量のプロセスオイル、可塑剤、搖変剤、体質顔料、耐候性の維持向上のための紫外線防止剤、安定剤等各種添加剤などを含んでいてもよい。これら混合物が均一に混合でき、且つ保存性が確保できるのに十分なる混合、混練装置により製造する事ができる。

【0028】溶剤類としては、トルエン、キシレン、ターペン、酢酸エチル等の通常のウレタン用溶剤が使用できる。

【0029】搖変剤は、表面処理炭酸カルシウム、ポリ塩化ビニルパウダー、微粉末シリカ、ベントナイト等があげられる。このほか本発明の組成物には石油系高沸点芳香族系留分、石油樹脂等を混合しても良い。

【0030】可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤やトリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等の磷酸エステル系可塑剤が挙げられる。

【0031】安定剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、酸化カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、水酸化カルシウム、硫酸アルミニウム、カオリノン、ゼオライト、珪藻土、ガラスバルーン等の無機化合物の粉粒体が挙げられる。その添加量は、組成物中好ましくは1~70、より好ましくは30~60重量%である。

【0032】本発明の組成物は、代表される用途として

コーティング材、シーリング材、接着剤等に使用することができ、好ましくはコーティング材である。コーティング材としては、例えば、塗料、建築物の屋根防水材、壁面防水材、競技場の表面舗装材等に利用できる。又、シーリング材としてはコンクリート、サイジングボード、金属等土木用建築用のシーリング材に利用できる。更に、接着剤としてはプラスチック床材等建築物内装材の接着剤、屋上防水シートの接着剤、タイル、シートの接着剤、；自然石、セラミック、ゴム、木等の粒状物、繊維状物のバインダーに利用できる。

【0033】

【実施例】次に、本発明を、実施例、比較例により詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【0034】<(A)成分の合成>

(ウレタンプレポリマーの作製例1) 数平均分子量200のポリプロピレンエーテルジオール700g(0.35モル)、数平均分子量3000のポリプロピレンエーテルトリオール300g(0.1モル)に2,4-トリレンジイソシアネート191.4g(1.1モル)、すなわちNCO/OHの当量比2.2にて窒素気流下で80℃にて20時間フラスコ中で攪拌しながら反応させNCO%が4.24%のウレタンプレポリマー(A-1)を得た。

【0035】(ウレタンプレポリマーの作製例2)ウレタンプレポリマーの作成例1において数平均分子量300のポリプロピレンエーテルトリオール300g(0.1モル)の代わりに数平均分子量3000、オキシエチレン鎖の含有量10%のポリエチレンプロピレンエーテルトリオール300g(0.1モル)を用いたこと以外は同様の方法で合成し、NCO%が4.22%のウレタンプレポリマー(A-2)を得た。

【0036】<B成分の合成>

(ウレタンオキサゾリジンプレポリマーの作製例1) 数平均分子量4800、オキシエチレン鎖の含有量15%のポリエチレンプロピレンエーテルトリオール500g(0.104モル)と数平均分子量2000のポリプロピレンエーテルジオール500g(0.25モル)を混合してオキシエチレン鎖の平均含有量7.5%、平均官能基数2.29、数平均分子量2820のポリオールを得た。さらにヘキサメチレンジイソシアネート143.3g(0.853モル)、すなわちNCO/OHの当量比2.1にて窒素気流下で80℃にて48時間フラスコ中で攪拌しながら反応させNCO%が3.29%、1分子当たりの末端NCO基数2.29のウレタンプレポリマー(b1-1)を得た。

【0037】ウレタンプレポリマー(b1-1)140.8gと2-イソプロピル3(2ヒドロキシエチル)

1,3オキサゾリジン15.9g、すなわちNCO/O

Hの当量比1.1にて窒素気流下で60℃にて48時間フラスコ中で攪拌しながら反応させ、ウレタンオキサゾリジンプレポリマー(OXZ-1)を得た。本組成物のGPCを測定した結果、残存している2-イソプロピル3(2ヒドロキシエチル)1,3オキサゾリジンの含有率は1%以下であることを確認した。

【0038】(ウレタンオキサゾリジンプレポリマーの作製例2)数平均分子量600、オキシエチレン鎖の含有量30%のポリエチレンプロピレンエーテルトリオール20g(0.033モル)と数平均分子量600のポリブロピレンエーテルジオール270g(0.45モル)を混合してオキシエチレン鎖の平均含有量2.1%、平均官能基数2.07、数平均分子量600のポリオールを得た。さらに2,4トリレンジイソシアネート174g(1.0モル)、すなわちNCO/OHの当量比2.0にて窒素気流下で60℃にて48時間フラスコ中で攪拌しながら反応させNCO%が9.07%、1分子当たりの末端NCO基数2.07のウレタンプレポリマー(b1-2)を得た。

【0039】ウレタンプレポリマー(b1-2)48.7gと2-イソプロピル3(2ヒドロキシエチル)1,3オキサゾリジン15.9g、すなわちNCO/OHの当量比1.05にて窒素気流下で60℃にて48時間フラスコ中で攪拌しながら反応させ、ウレタンオキサゾリジンプレポリマー(OXZ-2)を得た。本組成物のGPCを測定した結果、残存している2-イソプロピル3(2ヒドロキシエチル)1,3オキサゾリジンの含有率は1%以下であることを確認した。

【0040】<コンパウンドの配合、実施例1~4及び比較例1~6に適用>次に密閉型プラネタリーミキサー中に120℃で5時間減圧乾燥し、水分を0.05%以下に調整した炭酸カルシウム(日東粉化製NS-200)320部、120℃で5時間減圧乾燥し、水分を0

・1%以下に調整した脂肪酸処理炭酸カルシウム(白石カルシウム製ハクエンカCCR)30部、キシレン80部、ジオクチルフタレート(以下DOPと略)90部、酸性磷酸エステルAP-3(大八化学製)、下表に示すウレタンプレポリマー(A)、ウレタンオキサゾリジンプレポリマー(B)、化合物(C)及び必要に応じてその他の成分をそれぞれ所定量加え均一に混合した後、60トールの減圧下で脱泡して湿気硬化型ウレタンコンパウンドを得た。

10 【0041】[試験方法]

(硬化性試験)硬化性は四方を枠で囲い離型紙を貼ったガラス板(30×30cm)上に厚さ1.5mmの割合で試料を流し、25℃×50%の条件下で放置し、指で触り塗膜の動きが無くなるまでの時間を測定した。

【0042】(非発泡性試験)非発泡性は四方を枠で囲ったスレート板(30×30cm)上に厚さ2mmの割合で試料を流し、50℃×90%の条件下で硬化させた後、塗膜表面のフクレ、ピンホールの有無を観察した。  
<評価>フクレ、ピンホールの無いものは○、フクレ、

20 20 【0043】[引張物性試験]引張物性は四方を枠で囲い離型紙を貼ったガラス板(30×30cm)上に厚さ1.5mmの割合で試料を流し、25℃×50%の条件下で14日間放置し硬化させた後、引張試験機を用い引張速度500mm/minの条件で常態の引張強度(kg/cm<sup>2</sup>)、破断伸度(%)を測定した。

【0044】(加熱後引張物性試験)常態引張物性試験法に準じて作製したダンベル3号型試験片を80℃で10日間加熱した後取り出し、25℃×50%の条件下で4時間以上放置後に常態引張物性試験法に準じて引張強度(kg/cm<sup>2</sup>)、破断伸度(%)を測定した。

【0045】

【表1】 [配合条件及び試験結果]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合	A	A-1 A-2 OXZ-1 OXZ-2	290 210	290 210	290 210	380 120	380 120
	B	テレフタル酸	5	10	-	5	10
	C	ビロメリト酸	-	-	5	-	-
	硬化性(hrs) 非発泡性	5.0 ○	5.0 ○	5.5 ○	6.5 ○	6.5 ○	
常態	引張強度 破断伸度	31.5 540	34.2 470	32.0 495	35.5 579	31.1 564	
加熱後	引張強度 破断伸度	30.2 617	31.8 562	29.9 544	31.1 688	28.8 614	

【0046】

\* 20 \* 【表2】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合	A	A-1 OXZ-1 テレフタル酸	290 210 -	290 210 -	290 210 -	500 - -	500 - 10
	B	DBTDL アジピン酸 サリチル酸	- - -	- 10 -	- -	0.2 - -	0.2 - -
	C	その他	5.0 ○	4.5 ○	3.0 ○	8.5 ×	8.5 ×
	常態	引張強度 破断伸度	32.9 554	29.0 488	36.5 589	23.1 755	23.1 823
加熱後	引張強度 破断伸度	12.3 720	15.5 657	15.0 722	18.4 987	18.0 804	

【0047】比較例1の(C)成分を含まない組成物は、耐熱性がなく加熱後の物性が低いので耐熱性を要する用途には適用できないものであった。(C)成分の代わりにカルボン酸化合物としてアジピン酸又はサリチル酸を用いた比較例2、3も耐熱性に問題のあるものであった。オキサゾリジン化合物を用いない組成である比較例4においては耐熱性の問題はないものの発泡をおこし、硬化も遅い結果となった。また、比較例4に(C)成分を加えた比較例5では耐熱性の差は認められないが硬化性、発泡性に問題があった。

【0048】

【発明の効果】本発明は、(A)末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマー、(B)(b1)末端にイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマーと、(b2)N-2-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとを反応させて得られる末端にオキサゾリジン基を有するウレタンオキサゾリジンプレポリマー、及び(C)化1で示される化合物又はその酸無水物からなる組成物及び本組成物を用いたコーティング材であり、硬化時の発泡がなく、硬化性と耐熱性に優れた材

料を提供できる。